

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075354

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/52
C01G 53/00
H01M 4/06
H01M 4/62
H01M 6/08

(21)Application number : 2000-
267619

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD
TANAKA CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 04.09.2000

(72)Inventor : HOSHINA YASUKO
NOYA SHIGETO
TANAKA TAKAAKI
IMAIZUMI JUNICHI

(54) ALKALINE BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING ITS POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress self-discharging of a battery using manganese dioxide and nickel oxy-hydroxide as active material.

SOLUTION: The positive electrode black mix of an alkaline battery according to the invention contains as active material, manganese dioxide and nickel oxy-hydroxide in which zinc is included in the form of solid solution. The amount of zinc in solid solution should preferably be 0.7×10^{-2} thru 7.4×10^{-2} mol per one mol nickel oxy-hydroxide. Further the positive electrode black mix should preferably contain ZnO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75354

(P2002-75354A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 2 4
H 0 1 M 4/06		H 0 1 M 4/06	E 5 H 0 5 0
4/62		4/62	C
6/08		6/08	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-267619(P2000-267619)

(22) 出願日 平成12年9月4日 (2000.9.4)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 592197418

株式会社田中化学研究所

福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10

(72) 発明者 保科 康子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池およびその正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルを活物質とする電池の自己放電を抑制することを目的とする。

【解決手段】 亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを活物質として含む正極合剤を用いたアルカリ電池。亜鉛の固溶量は、オキシ水酸化ニッケル1モル当たり $0.7 \times 10^{-2} \sim 7.4 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。正極合剤は、さらに ZnO を含むのが好ましい。

【特許請求の範囲】

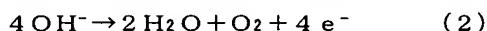
【請求項 1】 二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを活物質として含む正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、両電極を隔離するセパレータ、およびアルカリ電解液を具備し、前記オキシ水酸化ニッケルが亜鉛を固溶していることを特徴とするアルカリ電池。

【請求項 2】 前記亜鉛の固溶量が、オキシ水酸化ニッケル 1 モル当たり $0.7 \times 10^{-2} \sim 7.4 \times 10^{-2}$ モルである請求項 1 記載のアルカリ電池。

【請求項 3】 前記正極合剤中の二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルの割合が重量比で $80 \sim 10:20 \sim 90$ である請求項 1 または 2 記載のアルカリ電池。

【請求項 4】 さらに前記正極合剤が ZnO を $0.5 \sim 5.0$ 重量%含む請求項 1～3 のいずれかに記載のアルカリ電池。

【請求項 5】 亜鉛を固溶した水酸化ニッケルを酸化して亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケルを得ることを特徴とするアルカリ電池用正極活物質の製造方法。 *



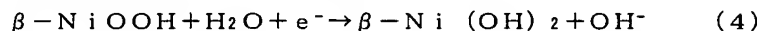
【0004】 この自己放電反応の速度を緩やかにしてオキシ水酸化ニッケルの劣化を回避するには酸素の発生を抑制するのがよい。従来、オキシ水酸化ニッケルの自己放電反応を抑制するため、正極合剤に酸化亜鉛 (ZnO) を添加する方法が提案されている。しかし、 ZnO を添加してもオキシ水酸化ニッケルの自己放電を抑制する効果は不十分であった。すなわち、 ZnO の添加効果を上げるには、 ZnO の添加量を増加させる必要があった。 ZnO の添加量を増加させると、初度の放電性能に対する保存後の放電性能の低下を抑制できる。しかし、 ZnO 量の増加により活物質である二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルの量が減るため、放電容量は実質的に低下することとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような不都合をなくし、放電容量の実質的な低下がなく、オキシ水酸化ニッケルの自己放電が抑制されたアルカリ電池を提供することを目的とする。本発明は、また、そのような電池の正極活物質オキシ水酸化ニッケルの製造方法を提供することをも目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のアルカリ電池は、二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを活物質として含む正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、両電極を隔離するセパレータ、およびアルカリ電解液を具備し、前記オキシ水酸化ニッケルが亜鉛を固溶していることを※



【0010】 この $NiOOH$ の反応性は、層間を移動するプロトンの速度および固相内プロトンの欠陥の量によ

* 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質として二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、デジタルカメラ等の電子機器の高性能化および小型化は目ざましく、これら電子機器の電源となる電池への強負荷放電性能の要求が強まってきている。アルカリ乾電池においては、強負荷放電性能の向上のため、正極活物質として二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを混合して用いる技術が知られている。しかし、二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤を用いたアルカリ電池では、式 (1) に示す還元反応と式 (2) に示す酸化反応が同時に起こり、その結果、式 (3) に示される自己放電反応が起こる。

【0003】

※特徴とする。前記亜鉛の固溶量は、オキシ水酸化ニッケル 1 モル当たり $0.7 \times 10^{-2} \sim 7.4 \times 10^{-2}$ モルであるのが好ましい。正極合剤中の二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルの割合は、重量比で $80 \sim 20:10 \sim 90$ であるのが好ましい。正極合剤は、さらに ZnO を $0.5 \sim 5.0$ 重量%含むことが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明は、正極活物質として、二酸化マンガンを、および亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケルを用いるものである。オキシ水酸化ニッケルの自己放電を抑制するために、正極合剤中に ZnO を添加する場合は、 ZnO と接触しているオキシ水酸化ニッケル粒子の表面上でしかその効果が発揮されない。本発明では、オキシ水酸化ニッケル自体に亜鉛を固溶させたので、すべてのオキシ水酸化ニッケル粒子の表面上で、酸素の発生を抑制する亜鉛の効果が発揮される。また、亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケル粒子は、二次粒子の形態でその内部に隙間を有しており、合剤中に添加された ZnO がアルカリ電解液に溶解し、前記の隙間に入りやすい傾向にあるためか、亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケルと ZnO を含む合剤を用いると、自己放電の抑制効果がより向上する。

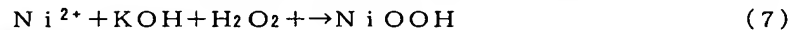
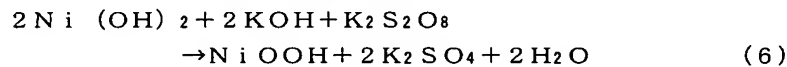
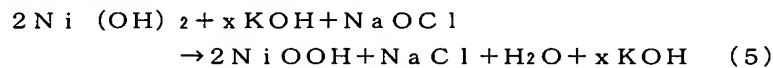
【0008】 本発明に用いるオキシ水酸化ニッケルは、好ましくは $\beta-NiOOH$ であり、その放電反応は、次式で表される。

【0009】

※ 亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケルは、その結晶構造に欠陥が生じているため、プロトンの移動

が容易になり、電池の放電反応が促進され、その結果放電性能が向上する。亜鉛の固溶によって固相内プロトンの欠陥のあるオキシ水酸化ニッケルの放電反応の機構を模式的に図 2 に示す。オキシ水酸化ニッケルの点線の円で表したプロトン欠陥部分の存在により、電解液中の水分子からのプロトンが層間を容易に移動することが明らかであろう。

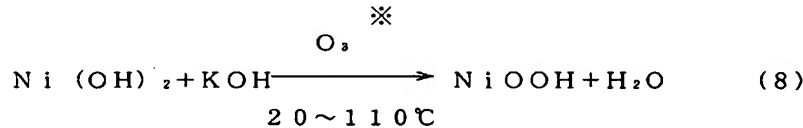
【0011】亜鉛の固容量が、オキシ水酸化ニッケル 1 モル当たり 0.7×10^{-2} モル未満であると、亜鉛による効果が現れない。また、 7.4×10^{-2} モルを越えても亜鉛量増加に伴うさらなる保存特性の向上が認められない。正極合剤中の二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルの割合は、重量比で 80~10:20~90 が好ましい。特に、大電流を要するストロボ、デジタルカメラなどの 1000 mA 程度の放電様式の用途には、放電性能と保存特性の両方をバランス良く確保できる点から、二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルの割合は、重量比で 70~50:30~50 の範囲がより好ましい。正極合剤に添加する ZnO の割合は、二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルの合計量 100 重量部に対して 0.5~5.0 重量部が好ましい。正極合剤中の ZnO が二



【0014】2) オゾン酸化法

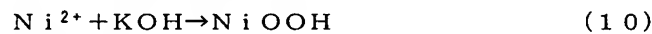
※【化 1】

【0015】



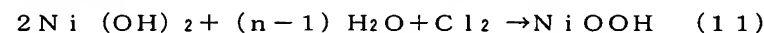
【0016】3) 電解酸化法

【0017】



【0018】4) 塩素による酸化法

【0019】



【0020】

【実施例】以下本発明の実施例を説明する。

《実施例 1》本実施例では、所定量の Zn を固溶した水酸化ニッケルを酸化してオキシ水酸化ニッケルにする方法として、次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤に用い、以下に示す湿式酸化法によりオキシ水酸化ニッケルを得た。酸化剤として過硫酸ナトリウムを用いても同様に所望のオキシ水酸化ニッケルを得ることができるが、次亜塩素酸ナトリウムを用いる方が材料コストの点で有利である。まず、攪拌機を備えた 50 リットルの円筒形反応槽に水を 25 リットル入れた後、pH が 13.0 となるように水酸化ナトリウムの 30 重量%水溶液を加え、50℃に保持して、一定速度にて攪拌機を作動させた。こ

*酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルの合計量 100 重量部に対して 0.5 重量部未満であると、ZnO の添加効果が現れず、5.0 重量部を越えると ZnO によるさらなる保存特性の向上が認められず、むしろ低下する。さらに好ましい範囲は、0.5~3.0 重量部である。

【0012】本発明に用いる、亜鉛を固溶したオキシ水酸化ニッケルは、通常亜鉛を固溶した水酸化ニッケルを作り、これを酸化することによって得ることができる。亜鉛を固溶した水酸化ニッケルは、ニッケル塩と亜鉛塩を含む水溶液からの共沈法によるのが最も普通である。亜鉛を固溶した水酸化ニッケルを酸化してオキシ水酸化ニッケルを得る方法の例を以下に挙げる。いずれの方法を用いても、オキシ水酸化ニッケルを得ることは可能であるが、湿式酸化法は、酸化剤を液体として投入できるので、その添加量や反応速度の制御が容易なことから、より好ましい方法である。

1) 湿式酸化法

酸化剤に次亜塩素酸塩、過硫酸塩および過酸化水素を用いる場合の反応式をそれぞれ式 (5)、(6) および (7) に示す。

【0013】

の攪拌している液相に、平均粒径 10.5 ミクロン m、水分量 0.6 重量%の、Zn を固溶した球状の水酸化ニッケル粉末を 5.5 kg 加え、液相と固相が均一に混ざるように攪拌した。次に、有効塩素量が 14% である次亜塩素酸ナトリウム水溶液 18.3 リットルを 310 ml/分の割合で滴下した。その間 50℃に保持し、3 時間攪拌を続けた。攪拌停止後、反応槽内の粒状物を水洗した後、濾過し、80℃にて 15 時間乾燥した。このようにして、それぞれ亜鉛の固容量の異なる水酸化ニッケルから所望のオキシ水酸化ニッケル粉末を得た。上記の亜鉛固容量の異なるオキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガんと黒鉛粉末とを重量比 50:50:5.0 の割合で混合し、この混合物に、活物質である二酸化マンガ

オキシ水酸化ニッケルの合計量 100 重量部に対して水酸化カリウムの 40 重量%水溶液からなる電解液 1 重量部を混合した。この混合物をミキサーで十分攪拌・混合した後、一定粒度に整粒し、正極合剤のペレットを成形した。上記の各正極合剤成形体を用いて、図 1 に示すようなアルカリ乾電池 LR 6 を作製した。

【0021】図 1 において、1 は鋼製の電池ケースである。電池ケース 1 内には、正極合剤 2 が挿入されている。正極合剤 2 の内側には、セパレータ 4 を介して、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛合金粉末からなるゲル状負極 3 が充填されている。樹脂製封口体 5 は、ゲル状負極 3 に挿入された負極集電子 6 を嵌合させて保持する中央の筒部、および電池ケース 1 の開口部と負極集電子 6 の頂部に接合された負極端子板 8 との間に介在させる外周筒部とを有するように、例えばナイロンの射出成形により作られたものである。封口体 5 には、封口部の強度を高めるために、座金 7 が配置されている。封口体 5 には、さらに肉薄部が設けられ、電池内圧が異常に上昇したときこれを破断させ、座金 7 および負極端子板 8 の透孔からガスを放出させる安全機構を構成している。9 は熱収縮性樹脂からなる外装ラベルを表す。

【0022】《実施例 2》オキシ水酸化ニッケルへの亜 *

*鉛の固溶量は一定とし、正極合剤中に ZnO を各種の割合で添加して正極合剤を調製した。これらの正極合剤を用いて、実施例 1 と同様にしてアルカリ乾電池を作製した。

【0023】《比較例 1》亜鉛を固溶しないオキシ水酸化ニッケルを用い、正極合剤へ ZnO を添加した他は実施例 1 と同様にしてアルカリ乾電池を作製した。

《比較例 2》亜鉛を固溶しないオキシ水酸化ニッケルを用い、正極合剤へ ZnO を添加しない他は実施例 1 と同様にしてアルカリ乾電池を作製した。

【0024】以上の各電池におけるオキシ水酸化ニッケルへの亜鉛の固溶量、正極合剤への ZnO の添加量、および放電特性の比較を表 1 に示す。表中亜鉛の固溶量は、オキシ水酸化ニッケル 1 モル当たりのモル量であり、ZnO の添加量は、二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルの合計量 100 重量部当たりの量である。放電持続時間は、初度および 60℃ で 1 カ月保存後に、電池を 20℃ において 1000 mA の定電流で連続放電したときの、終止電圧 0.9 V までの放電時間を、比較例 2 の電池の初度の値を基準値 100 とした指数で表した。

【0025】

【表 1】

	NiOOH への Zn 固溶量	正極合剤への ZnO 添加量	放電持続時間(比)		保存後残存率 (B/A) × 100
			初度(A)	保存後(B)	
実施例 1	0.7×10^{-2}	0	100	59	59
	2.0×10^{-2}	0	101	62	61
	5.0×10^{-2}	0	103	70	68
	7.4×10^{-2}	0	100	70	70
実施例 2	5.0×10^{-2}	0.5	105	69	66
	5.0×10^{-2}	1.5	108	72	67
	5.0×10^{-2}	3.0	103	70	68
	5.0×10^{-2}	5.0	98	68	69
	5.0×10^{-2}	7.0	88	63	72
比較例 1	0	1.0	104	55	53
比較例 2	0	0	100	30	30

【0026】表 1 から明らかなように、オキシ水酸化ニッケルへ亜鉛を固溶することにより、保存後の放電性能を向上することができる。亜鉛の固溶量 0.7×10^{-2} ~ 7.4×10^{-2} モルにおいて、初度の放電持続時間が比較例 2 を下回らず、保存後の残存率が比較例 1 を上回っている。また、正極合剤への ZnO の添加量は、3.0 重量部までの範囲において、効果が認められる。

【0027】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルを活物質とするアルカリ電池の保存後の放電特性のみでなく初度の特性をも向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例に係るアルカリ乾電池の要部を切欠した正面図である。

【図 2】オキシ水酸化ニッケルの放電機構を示す模式図である。

【符号の説明】

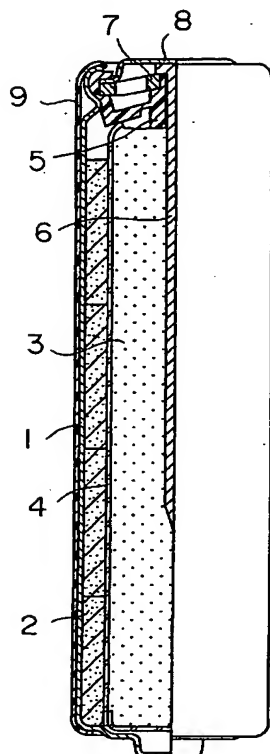
- 1 電池ケース
- 2 正極合剤
- 3 ゲル状負極
- 4 セパレータ
- 5 封口体
- 6 負極集電体

7 座金

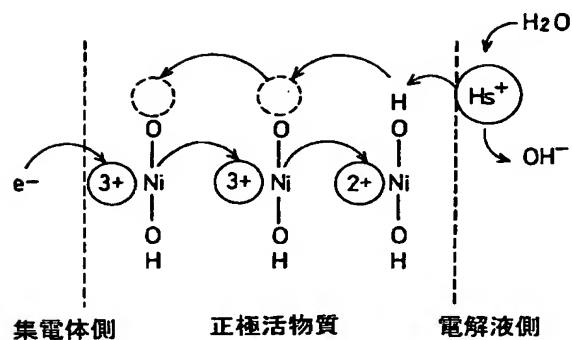
8 負極端子板

9 外装ラベル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 野矢 重人
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 田中 孝明
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 今泉 純一
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB01 AC06 AE05
5H024 AA02 AA03 CC02 DD14 DD17
EE06 FF09 HH01
5H050 AA09 AA19 BA04 CA03 CA05
CA29 CB13 DA09 EA12 FA07
HA01 HA02